

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072565

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

C08F 2/44

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-267979

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : KISHIMOTO TAKUJI

## (54) TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably manufacturing toner of superior balance in storage property, fixing property and offset property, with which images of high quality can be formed.

SOLUTION: In the process of polymerizing a composition, containing polymerizable monomers, a polymerization initiator and coloring agent, the prestage polymerization temperature T1 and the poststage polymerization temperature T2 range from 40 to 120° C and satisfy the relation  $10^{\circ} \text{C} \leq T1 - T2 \leq 50^{\circ} \text{C}$ . The composition is polymerized with the polymerization conversion rate at the time when the polymerization temperature being changed from the prestage polymerization temperature T1 to the poststage polymerization temperature T2, is controlled to 10 to 80%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-72565  
(P2002-72565A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 3 G 9/087		C 0 8 F 2/44	A 2 H 0 0 5
C 0 8 F 2/44		G 0 3 G 9/08	4 J 0 1 1
G 0 3 G 9/08			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-267979(P2000-267979)

(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 岸本 琢治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 2H005 AB06 CA04 EA03

4J011 PA03 PA07 PB25 PC02 PC09

PC13

(54)【発明の名称】 トナー及びそのトナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 保存性、定着性及びオフセット性のバランスに優れ、高画質の画像を形成できるトナーを安定的に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 重合性単量体、重合開始剤及び着色剤を含有する組成物を重合するあたり、前段重合温度 $T_1$ と後段重合温度 $T_2$ が $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、またその関係が、 $10^{\circ}\text{C}<|T_1-T_2|<50^{\circ}\text{C}$ であり、且つ前段重合温度 $T_1$ から後段重合温度 $T_2$ に変更する時の重合転化率を $10\sim 80\%$ にして重合する。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 重合性単量体、重合開始剤及び着色剤を含有する組成物を前段重合工程及び後段重合工程で重合する重合トナーの製造方法であって、前段重合温度 $T_1$ と後段重合温度 $T_2$ が $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲にあり、またその関係が、 $10^\circ\text{C} < |T_1 - T_2| < 50^\circ\text{C}$ であり、且つ前段重合温度 $T_1$ から後段重合温度 $T_2$ に変更する時の重合転化率が $10 \sim 80\%$ であることを特徴とする重合トナーの製造方法。

**【請求項2】** フローテスターで測定して得られる軟化温度 $T_s$ が $55^\circ\text{C}$ 以上かつ流動開始温度 $T_f$ が $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である請求項1記載の製造方法で得られた重合トナー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、重合トナー及び該トナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するための重合トナー及び該トナーの製造方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。当該装置に用いるトナーとしては、着色剤、帯電制御剤などを含有する熱可塑性樹脂を熔融混合し、均一に分散した後、粉碎及び分級を行って製造する粉碎トナーが主流であった。近年その画像形成装置において、画像の高解像度化や画像形成の高速化が求められているが、粉碎トナーは得られる粒子の粒径分布が広くなるために、これらの要求に応えることは困難であった。この粉碎トナーの問題点を克服するために、着色剤や重合開始剤及び重合性単量体を含有する組成物を重合することによって製造する重合トナーが提案されている。重合トナーは、真球状で且つ小粒径のものを製造できることから、プリンターの高速化に伴う溶融特性に優れたトナーという要求を満たすものと期待されている。

**【0003】** 最近益々トナーに対する要求性能は多様化してきており、溶融特性の他、低温での定着性、オフセット性に優れたトナーが求められている。そのために、結着樹脂の低分子量化と、ワックスや軟化剤の併用することによって、トナー溶融温度を制御しつつ、定着性を向上させることが検討されているが十分ではなかった。特開平10-319632号公報には、初期重合温度 $T_1$ での重合開始剤の半減期時間 $t_1$ における重合性単量体の重合転化率が $65 \sim 85\%$ であり、該重合転化率 $85 \sim 95\%$ になったときに、該重合開始剤の半減期時間 $t_1$ の $1/6$ になる温度 $T_2$ に反応温度を昇温する

ことを特徴とする静電荷像現像用重合トナーの製造方法が提案され、この方法で得られたトナーは、定着性、オフセット性等の特性を満足し、更に光沢度及び該トナー中の未反応重合性単量体が残留することがないことが開示されている。しかしながら、本発明者らが検討した結果、このようにして製造されたトナーは、分子量分布が狭く、トナーの定着性とオフセット性のバランスが必ずしも十分では無いことがわかった。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明の目的は、保存性、流動性、及び定着性とオフセット性のバランスに優れ、高画質の画像を形成できるトナーを安定的に製造する方法を提供することにある。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明者らは、前記目的を達成するために研究した結果、着色剤や重合性単量体を含有する組成物を重合するに当り、重合反応を前後2段階の温度で行い、且つ後段の重合温度に昇温あるいは降温する時の重合転化率を特定範囲に制御して重合することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見によって、本発明を完成するに至った。

**【0006】** かくして、本発明によれば、重合性単量体、重合開始剤及び着色剤を含有する組成物を前段重合工程及び後段重合工程で重合する重合トナーの製造方法であって、前段重合温度 $T_1$ と後段重合温度 $T_2$ が $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲にあり、またその関係が、 $10^\circ\text{C} < |T_1 - T_2| < 50^\circ\text{C}$ であり、前段重合温度 $T_1$ から後段重合温度 $T_2$ に変更する時の重合転化率が $10 \sim 80\%$ であることを特徴とする重合トナーの製造方法が提供される。また、該製造方法によって、フローテスターで測定して得られる軟化温度 $T_s$ が $55^\circ\text{C}$ 以上、且つ流動開始温度 $T_f$ が $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である重合トナーが提供される。

**【0007】**

**【発明の実施の形態】** 以下、本発明について詳述する。本発明において、前段重合工程における温度 $T_1$ と後段重合工程における温度 $T_2$ が $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲にあり、またその関係が、 $10^\circ\text{C} < |T_1 - T_2| < 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $15^\circ\text{C} < |T_1 - T_2| < 40^\circ\text{C}$ であり、且つ前段重合工程における温度 $T_1$ から後段重合工程における温度 $T_2$ に変更する時の重合転化率が $10 \sim 80\%$ 、好ましくは $30 \sim 70\%$ の条件で重合することによって、保存性、流動性、及び定着性とオフセット性のバランスに優れたトナーが得られる。上記の場合、重合温度 $T_1$ と $T_2$ は、重合開始当初 $T_1$ を低く設定しておき、その後高い $T_2$ に昇温しても、それとは逆に、 $T_1$ を高く設定しておき、その後低い $T_2$ に降温しても良い。

**【0008】** 重合温度がこの範囲より低いと重合速度が遅く、早くするためには活性の高い開始剤を用いる必要

があるが、活性の高い開始剤は取り扱いが困難で、分解が早く爆発等の危険を伴う。また重合温度がこの範囲より高いと反応速度が速く、反応を制御することが困難になるとともに、重合系の安定性が低下して、スケールあるいは凝集粒子を発生させることになる。重合温度を昇温させる場合、 $|T_1 - T_2|$ が小さいと分子量分布の広がりが小さくなり、特に低分子量の割合が少なくなるので、定着性が低下し、逆に大きいと分子量分布の広がりが大きくなり、特に低分子量の割合が多くなるので、ホットオフセット性及び保存性が低下する。重合温度を降温させる場合、 $|T_1 - T_2|$ が小さいと分子量分布の広がりが小さくなり、特に低分子量の割合が少なくなるので、定着性が低下し、逆に大きくなると、低分子量の割合が多くなるので、ホットオフセット性及び保存性が低下する。重合温度を昇温させる場合、後段重合温度 $T_2$ に変更する時の重合転化率が低いと、分子量分布の広がりが大きく、低分子量部分が多くなり、ホットオフセット性及び保存性が低下し、逆に高いと分子量分布の広がりが小さく、高分子量部分が多くなり、定着性が低下する。重合温度を降温させる場合、後段重合温度 $T_2$ に変更する時の重合転化率が低いと、分子量分布の広がりが大きく、高分子量部分が多くなり、定着性が低下し、逆に高いと分子量分布の広がりが小さく、高分子量部分が少なくなり、ホットオフセット性及び保存性が低下する。

【0009】本発明の製造方法においては、通常、前段重合温度 $T_1$ で1～10時間、好ましくは2～8時間保持し、重合を進行させた後、その重合転化率が10～80%、好ましくは30～70%となった時に、その $T_1$ と $T_2$ が、 $10^\circ\text{C} < |T_1 - T_2| < 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $15^\circ\text{C} < |T_1 - T_2| < 40^\circ\text{C}$ となるような、後段重合温度 $T_2$ で1～10時間、好ましくは2～8時間保持して重合を行う。低温での保持時間が短いと、高分子量成分の量が少なく、オフセット性に問題が起こり、高温での保持時間が短いと低分子量成分の量が少なく、定着性に問題を起こす。それぞれ保持時間が長いと重合容器に占有する時間が長くなり、生産性が低下する。それぞれの保持時間が短いと重合が完結せず、トナー中にモノマーが残存し、耐ブロッキング性及び使用環境上好ましくない。また、本発明の製造方法においては、後段重合温度 $T_2$ で保持した後にさらに重合性単量体と重合開始剤を添加し、重合を進行させても良い。この場合の重合温度は $T_2$ に限定されることはなく、添加する重合性単量体や重合開始剤の特性に合わせ任意に設定することができる。重合温度を多段に分割することにより、生成重合体の分子量分布を制御することが可能となる。

【0010】この時、 $T_1$ 及び $T_2$ の重合温度の一方を、重合開始剤の10時間半減期温度より低く設定することが好ましく、これにより開始剤ラジカル量に比較してモノマー濃度が高く、相対的に高分子量の重合体が形

成でき、重合温度のもう一方を、重合開始剤の1時間半減期温度より高く設定することが好ましく、これにより相対的に低分子量の重合体を形成することが可能となる。

【0011】本発明の製造方法で用いる組成物は、重合性単量体、重合開始剤及び着色剤を含有する。また必要に応じて、離型剤、帯電制御剤等含有することができる。

【0012】本発明に用いられる重合性単量体は特に限定されないが、好ましい例としては、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体や、スチレン系単量体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との併用などが、好適に用いられる。

【0013】また、重合性単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いるとホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等の2個のビニル基を有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基をゆうする重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコールとアクリル酸やメタクリル酸のエステル等を挙げることができ

る。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、重合性単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1~2重量部である。

【0014】更に、本発明では、保存性と低温定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーを単量体として用いることが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下するようになる。クロモノマー分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができる。共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。

【0015】マクロモノマーは、前記モノビニル系単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。モノビニル系単量体を重合して得られる重合体とマクロモノマーとの間の $T_g$ の高低は、相対的なものである。例えば、モノビニル系単量体が $T_g=70^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、 $T_g$ が $70^{\circ}\text{C}$ を越えるものであればよい。モノビニル系単量体が $T_g=20^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、例えば、 $T_g=60^{\circ}\text{C}$ のものであってもよい。なお、マクロモノマーの $T_g$ は、通常の示差熱計(DSC)等の測定機器で測定される値である。

【0016】本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁~第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本発明に好適である。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好適には0.03~5重量部、さらに好適には0.05~1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0017】本発明に用いられる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；

4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーブチルネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化化合物などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。このうち、使用される重合性単量体に可溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、更に好ましくは0.5~10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することが好ましいが、場合によっては、造粒工程終了後の懸濁液に添加することもできる。

【0018】本発明に用いる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料及び/又は染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものを用いる。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、安全上の問題が起こる。

【0019】フルカラー用トナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、20

6、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

【0020】離型剤としては、低軟化温度物質のものが用いられ、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホババなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクトムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリストート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトララウレートなどのペンタエリスリトールエステル；ジペンタエリスリトールヘキサミリストート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサラウレートなどのジペンタエリスリトールエステル；等が挙げられ、これらは1種あるいは2種以上が併用しても構わない。

【0021】これらの内、合成ワックス（特にフィッシュアトロブシュワックス）、合成ポリオレフィン、低分子量ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどが好ましい。なかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは50～180℃、60～160℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が定着－剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃以下で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。トナーとしての吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記低軟化温度物質は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部（更には1～15重量部）用いることが好ましい。

【0022】帯電制御剤は、生成するトナーの帯電性を向上させるために、重合性単量体組成物中に含有させる

ことが好ましく、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。具体的には、ボントロンNO1（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）、ボントロンE-81（オリエント化学社製）、ボントロンE-84

（オリエント化学社製）、ボントロンE-89（オリエント化学社製）、ボントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ケ谷化学社製）、LR-147（日本カーリット社製）等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御剤（帯電制御樹脂）を用いることができる。帯電制御樹脂は、高速連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～7重量部の割合で用いられる。

【0023】本発明のトナーの製造方法は特に限定されないが、通常、懸濁重合又は乳化重合が利用される。その場合、生成する粒子の安定化のために分散安定剤を使用することができる。

【0024】用いられる分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

【0025】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0026】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロ

イドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0027】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で使用する。この割合が少ないと十分な重合安定性や分散安定性を得ることが困難であり、凝集物が生成し易くなる。この割合が多いと微粒子増加により粒径分布が広がり易い。

【0028】本発明に用いられる重合性単量体組成物は、前記の着色剤、重合性単量体、重合開始剤などを均一に混合することによって得られる。均一混合する方法は特に限定されないが、例えばボールミルなどのメディア型分散機を用いることができる。重合性単量体組成物を得るための混合方法は特に制限されないが、以下の方法を用いることが好ましい。重合開始剤は、後記の水分分散媒に組成物を分散させる前に、着色剤等と一緒に重合性単量体と混合してもよいが、分散時の発熱により重合開始剤がラジカルを発生し、重合性単量体が予期せずに重合してしまい、トナー特性のばらつきを誘発することに恐れがある。そこで、着色剤や帯電制御剤などの添加剤を重合性単量体に加え、水分分散媒に添加し、組成物が粗分散液滴になった後、重合開始剤を添加して、組成物に重合開始剤を吸収させ、分散機を用いて組成物を分散液滴にする方法が好適である。

【0029】分散機は、高速回転剪断ミキサーが好ましく、高速回転する特殊形状のタービンと放射状のパッフルをもつステーターにより構成され、タービンの高速回転により生じる、タービン底部と上部の間の圧力差で吐出作用をすることを利用して、処理液をステーターの吸入孔より吸入し、高速回転するタービンの間で生じるせん断、衝撃、キャビテーションなどの作用を受けて、ステーターの吐出孔より吐き出させる構造の高速回転せん断型攪拌機、具体的には、エムテック社製の「クレアミックス」（商品名）や、荏原製作所社製の「エバマイルダー」（商品名）などが挙げられる。この分散段階において、重合性単量体組成物は、滴下された重合開始剤と接触することによって、液滴内に重合開始剤を取り込み、重合性単量体組成物の液滴を形成する。

【0030】重合開始剤を水系分散媒体中に添加する時期は、重合性単量体組成物の投入後であって、かつ、重合性単量体組成物の造粒工程の途中であることが好ましい。重合性単量体組成物を水系分散媒体中で所望の粒径の微細な液滴粒子にまで造粒した後に、重合開始剤を添加すると、当該重合開始剤の液滴粒子への均一な混合が困難となる。重合開始剤を添加する時期は、目的とするトナー粒子により異なるが、重合性単量体組成物の投入後、攪拌により形成される一次液滴の粒径（体積平均粒

径）が、通常 $50\sim 1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim 500\mu\text{m}$ となった時点である。また、重合性単量体組成物の投入から重合開始剤の添加までの時間が長いと、造粒が完了してしまい、重合性単量体組成物と重合開始剤とが均一に混合せず、トナー粒子ごとの重合度や架橋度等の樹脂特性を均一にすることが困難となる。このため油溶性重合開始剤の添加時期は、反応スケールや粒径により多少差異はあるものの、一般的には重合性単量体組成物の投入後、プラント等の大型スケールでは、通常24時間以内、好ましくは12時間以内、より好ましくは3時間以内であり、実験室レベルの小スケールでは、通常5時間以内、好ましくは3時間以内、より好ましくは1時間以内である。

【0031】重合開始剤の添加した時から、その後の造粒工程（即ち重合開始前）での水系分散媒体の温度は、通常 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内に調整する。この温度が高すぎると系内で部分的に重合反応が開始してしまう。逆にこの温度が低すぎると攪拌により造粒する場合、系の流動性が低下して、造粒に支障が帰すおそれが生じる。重合性単量体組成物の液滴と重合開始剤の液滴を接触させて、重合開始剤を含有する重合性単量体組成物の液滴を形成させた後、さらに攪拌を継続して、所望の粒径の二次液滴粒子を造粒し、しかる後、懸濁重合する。造粒工程での二次液滴粒子の粒径は、その後の懸濁重合によって、通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 程度の体積平均粒径の重合トナーが生成する程度にまで微細化する。造粒時間は、重合性単量体、添加剤、重合開始剤等の種類と添加量、造粒温度、造粒機の種類、所望の粒径などにあわせて、任意に設定することができる。本発明に用いる水分分散液は、前記組成物を水分分散媒に分散したものである。水分分散媒は、水だけでもよいが、通常、水に分散剤を含有させたものが好適である。

【0032】重合性単量体組成物の分散液は、重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径が、通常 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 9\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ の状態である。液滴の粒径が大きすぎると、重合中の液滴が不安定となったり、得られるトナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の体積平均粒径／数平均粒径は、通常1～3、好ましくは1～2である。該液滴の粒径分布が広いと定着温度のばらつきが生じ、カブリ、フィルミングなどの不具合が生じるようになる。液滴は、好適には、その体積平均粒径 $\pm 1\mu\text{m}$ の範囲に30体積%以上、好ましくは60体積%以上存在する粒径分布のものである。

【0033】本発明の重合トナーは、フローテストで測定して得られる軟化温度 $T_s$ が $55^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、且つ流動開始温度 $T_{fb}$ が $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ である。軟化温度が低いと、保存性が低下する。流動開始温度が低



いとホットオフセット耐性が低下し、逆に高いと定着性が低下する。軟化温度 $T_s$ とは、シリンダー中に入っているトナーが熱により粉体が熔融を開始して、嵩密度が小さくなることにより、ピストンが低下する温度のことを言い、流動開始温度 $T_{fb}$ とは、その後、更に熔融が進み、溶融体の温度が上がり、体積が膨張して一度ピストンが押し上げられ、その後、ノズルからトナーが流出を開始することによって、ピストンが再度低下を開始する温度のことを言う。

【0034】本発明の重合トナーは、ガラス転移温度 $T_g$ が、通常 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ で、この温度より低いと保存性が低下し、この温度より高いと定着性が低下する。ゲル量は、通常 $10\sim 95\%$ 、好ましくは $20\sim 90\%$ で、この範囲から小さい場合は耐オフセットが低下する。これより大きいと定着性が低下する。分子量は数平均分子量で、通常 $1000\sim 10$ 万、好ましくは $2000\sim 5$ 万、さらに好ましくは $3000\sim 3$ 万で、これよりも小さいとオフセット性が低下し、これよりも大きいと定着性が低下する。重量平均分子量で、通常 $1$ 万 $\sim 100$ 万、好ましくは $2$ 万 $\sim 50$ 万、さらに好ましくは $3$ 万 $\sim 30$ 万で、これよりも小さいとオフセット性が低下し、これよりも大きいと定着性が低下する。溶融特性のメルトインデックス値では、測定温度 $125^{\circ}\text{C}$ で、荷重が $10\text{kg}$ の条件で、通常 $0.01\sim 100$ 、好ましくは $0.1\sim 50$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 30$ で、この値より低いと定着性が低下し、大きいとオフセット性が低下する。

【0035】また、本発明のトナーは、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法によりカプセル化された、カプセルトナー（コア・シェル構造を有するトナー）であってもよい。特に、*in situ*重合法や相分離法は、製造効率がよく好ましい。本発明のトナーがカプセルトナーである場合は、コア用単量体の重合得られるコア粒子の製造を、前段重合工程と後段重合工程の2段階の異なる重合温度で行う。

【0036】得られたコア粒子に、シェル用単量体を添加し、再び重合することでカプセルトナーのシェル層が形成される。シェルを形成する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加する、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0037】コア用単量体としては、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常 $60^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成しうるものがコア用単量体として好

適である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は1種または2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0038】シェル用単量体としては、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものであるのが望ましい。シェル用単量体を構成する単量体として、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が $80^{\circ}\text{C}$ を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用することができる。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常 $50\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ である。コア粒子用単量体からなる重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常 $10^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上である。

【0039】シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0040】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス-2-メチル-N-1，1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、 $0.001\sim 1$ 重量％である。

【0041】コア用単量体およびシェル用単量体は、通常 $80/20\sim 99.9/0.1$ （重量比）で使用される。シェル用単量体の割合が過小であると保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると定着温度の低減の改善効果が小さくなる。

【0042】カプセルトナーの場合、シェルの平均厚みは、通常 $0.001\sim 1.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003\sim 0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ であると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する。なお、本発明においてカプセルトナーのコア部のすべてがシェルで覆われている必要はない。カプセルトナーのコア粒子径およびシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、



電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0043】本発明の重合トナーは、外添剤と混合して用いることができる。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。

【0044】外添剤は2種以上を組み合わせ用いても良い。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤の付着は、通常、外添剤とトナーとをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

【0045】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

【0046】（粒径及び粒径分布）重合体粒子（トナー粒子）の体積平均粒径（ $d_v$ ）及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径（ $d_p$ ）との比（ $d_v/d_p$ ）はマルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 $\mu$ m、媒体：イソトンII、濃度10％、測定粒子個数：100000個の条件で行った。

【0047】（重合性単量体組成物の液滴粒径）液滴の体積平均粒径（ $d_v$ ）及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径（ $d_p$ ）との比（ $d_v/d_p$ ）は、粒径分布測定装置（SALD2000A型、島津製作所株式会社製）により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率＝1.55-0.20i、超音波照射時間＝5分間、液滴測定時の分散媒として10％食塩水を使用する条件で行った。

【0048】（ガラス転移温度）示差走査熱量計（セイコー電子工業社製：SSC5200）を用いてASTM D3418-97に準じて、トナーを10mgを精秤

し、これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲：室温～150℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行った。

【0049】（ゲル量）トナーを1g精秤し、円筒ろ紙（東洋ろ紙社製、86Rサイズ28×100mm）に入れ、それをソックスレー抽出器にかけ、テトラヒドロフラン溶媒を下部のフラスコにいれ、6時間抽出する。抽出後、抽出溶媒を回収し、抽出溶媒中に抽出された可溶性樹脂分をエバポレータにて分離後、精秤し、以下の計算から算出した。

$$\text{ゲル量 (\%)} = ((T \times P - S) / (T \times P)) \times 100$$

T：トナーサンプル量（g）

P：トナー中の顔料以外の比率

S：抽出固形分量（g）

【0050】（数平均分子量及び重量平均分子量）トナーの分子量測定は、トナーがTHFに0.04％となるよう調製し2時間攪拌保持した後、不溶分を0.25 $\mu$ m PTFE製フィルターでろ過し、ろ液を100 $\mu$ l注入して測定した。溶出曲線と市販単分散標準ポリスチレンによる検量線の関係から分子量を算出した。

測定条件

GPC：HLC-8120GPC（東ソー社製）

カラム：TSK gel GMHXL2本直結（東ソー社製）

RI（屈折率計）：RI8022（東ソー社製）

UV（紫外吸収スペクトル計）：UV8020（東ソー社製）を用いて波長254nmで測定

溶離液：THF

流量：1.0ml/min

温度：40℃

【0051】（メルトインディックス）東洋精機社製、商品名：セミオートメルトインデクサーを125℃、10kg荷重において、単位時間当たりの流出量（g）を測定し、10分当りに換算し、算出した。

【0052】（軟化温度及び流動開始温度）フローテスター（島津製作所製、CFT-500C）を用い、下記の測定条件で軟化温度 $T_s$ と流動開始温度 $T_{fb}$ を測定した。開始温度：35℃、昇温速度：3℃/分、予熱時間：5分、シリンダー圧力：10.0Kg $\cdot$ f/cm<sup>2</sup>、ダイス直径：0.5mm、ダイス長さ1.0mm、剪断応力：2.451×10<sup>5</sup>Pa、試料投入量：1.0～1.3g

【0053】（保存性）保存性の評価は、トナー試料を密閉した容器に入れて、密閉した後、温度を55℃にした恒温水槽の中に沈め、8時間経過した後に取り出して、42メッシュの篩いの上にてできるだけ構造を破壊しないように移し、粉体測定機「Powder Tester」（商品名：細川ミクロン社製）で振動の強度を

4. 5に設定して、30秒間振動した後、篩い上に残ったトナーの重量を測定し、凝集したトナーの重量とした。この凝集したトナーの重量と試料の重量とから、トナーの保存性（重量%）を算出した。この数値が小さい方が、保存性が高い。

【0054】（定着温度）市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（16枚機）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、温度を変化させたとき定着ロールの温度を安定化させるため5分以上放置し、その後改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%に該当する定着ロール温度を現像剤の定着温度とした。

【0055】（ホットオフセット及びコールドオフセット温度）市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（16枚機）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、ホットオフセット及びコールドオフセット温度試験を行った。改造プリンターの定着ロールの温度を定着温度より高く変化させて、それぞれの温度での黒べた印字の定着を行い、ホットオフセットが発生する温度を測定した。又、コールドオフセット温度は、改造プリンターの定着ロールの温度を定着温度より低くさせ、それぞれの温度での黒べた印字の定着を行い、コールドオフセットが発生する温度を測定した。

【0056】（環境依存性（H/H、N/N））市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（16枚機）を用いて、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度35℃、湿度80%（H/H）環境および温度23℃、湿度50%（N/N）環境の各環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で、初期から連続印字を1000枚行い、反射濃度計（マクベス社製）で印字濃度、かつ、白色度計（日本電色社製）で測定した感光体の非画像部のカブリを調べた。印字後の白色度B、印字前の白色度をAとすると、感光体上の非画像部のトナーを付着させた粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）の白色度B、粘着テ

ープの白色度をAとすると、カブリ（%）＝（A－B）の計算式で算出されるカブリ値を用いた。この数値が小さく、その差が無い方が、環境による依存性が小さい。

【0057】（実施例1）スチレン90部に離型剤（日本精蠟社製、FT-100）10部を入れ、ビーズミルを用いて、平均粒径は2μmになるように湿式粉碎した。スチレン67部、n-ブチルアクリレート15部、ジビニルベンゼン0.3部、t-ドデシルメカブタン1部、前記湿式粉碎で得られた離型剤のスチレン溶液20部（スチレン18部と離型剤2部）、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名#25）7部、及び帯電制御剤（保土ケ谷化学社製、商品名スピロンブラックTRH）1部を室温下でビーズミルで分散し、単量体組成物を得た。

【0058】一方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で、徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調整した。調整したコロイドの粒径分布をSALD2000A型粒径分布測定器（島津製作所製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50%累計値）が0.38μmで、D90（個数粒径分布の90%累計値）が0.82μmであった。このSALD2000A粒径分布測定器による測定においては、屈折率＝1.55－0.20i、超音波照射時間＝5分間、液滴測定時の分散媒として10%食塩水を使用する条件で行った。上述により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記単量体組成物及び重合開始剤のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5部を投入し、プロペラ式攪拌機を用いて攪拌混合して、組成物分散液を得、次いで、500cc加圧真空アタッチメント、回転子（ロータR-2）、及び固定子（スクリーンS-1.0-24）を装着し（回転子と固定子との間隙は0.2mm）、回転子回転数21,000rpmで稼働している造粒装置（クレアミックスCLM-0.8S：エムテック社製）に、ポンプを用いて、前記混合液を30kg/hの流量で供給し、トナー用単量体組成物の液滴を造粒した。液滴の体積平均粒径は約5.0μm、体積平均粒径/数平均粒径の比が約1.25、体積平均粒径±1μmの範囲に存在する液滴が約65体積%であった。

【0059】この造粒した組成物水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に移した。組成物水分散液を加熱し、水分散液温度が室温から70℃まで水分散液温度を平均約50℃/時間の加温速度で昇温させ、70℃で温度一定となるように制御した。重合転化率が50%になった時点で昇温を再開し、水分散液温度が95℃になるまで水分散液温度を平均40℃/時間の速度で昇温させ、水分散液温度が95℃になった時点で一定温度となるよう制

御した。水分散液温度は、重合反応器ジャケット温度と重合反応溶液内温度とを測定し、カスケード制御法などを用いてジャケット温度をコントロールして前記履歴を実現させた。水分散液温度が95℃に達した後、水分散液温度は94℃～97℃の間で推移した。重合反応終了後、組成物水分散液を冷却し、トナー用重合体粒子の水分散液を得た。

【0060】上記により得たトナー用重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを7以下にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0061】上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名：R×-300、日本アエロジル社製）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合してトナーを製造した。トナー粒子の体積平均粒径（ $d_v$ ）は6.9 $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径（ $d_v$ ）／個数平均粒径（ $d_p$ ）は1.27であった。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0062】（実施例2～3、比較例1～2）実施例1において重合条件を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様にしてトナーを製造した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0063】

【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
（重合条件）					
T1 温度（℃）	70	80	90	115	70
T1 最終重合転化率（%）	50	40	45	100	90
T2 温度（℃）	95	95	60	—	95
T2 最終重合転化率（%）	100	100	100	—	100
（トナー特性）					
体積平均粒径 $D_v$ （ $\mu\text{m}$ ）	6.9	7.3	7.1	8.4	6.9
$D_v/D_p$	1.27	1.24	1.26	1.45	1.25
ガラス転移温度（℃）	63	64	63	59	66
ゲル量（%）	65	60	70	15	85
数平均分子量	10400	8800	7500	3500	7700
重量平均分子量	125000	75000	130000	90000	48000
メルトインディックス	2.5	6.5	3	350	0.1
フローテスター					
軟化温度（℃）	68	69	67	71	73
流動開始温度（℃）	130	125	125	90	160
（トナー評価）					
保存性（%）	2	2	2	65	2
定着温度（℃）	120	122	130	125	175
ホットオフセット温度（℃）	220<	220<	220<	130	220<
コールドオフセット温度（℃）	115	110	120	120	145
環境依存性					
N/Nカブリ	0.2	0.2	0.4	0.5	0.3
H/Hカブリ	0.5	0.4	0.7	0.8	0.5

【0064】表1より、以下のことがわかる。重合温度を2段階に変化させないで重合開始から終了まで同じ温度で反応させた比較例1のトナーは、保存性及びホットオフセット性に劣る。重合温度を変化させる時の重合転化率が本発明の範囲より高い比較例2のトナーは、定着性及びコールドオフセット性に劣る。

【0065】これに対して、本発明の製造方法によって得られたトナーは、保存性、流動性、及び定着性とオフ

セット性のバランスに優れ、高画質の画像を形成できることがわかる。

【0066】

【発明の効果】本発明の製造方法によって、保存性、流動性、及び定着性とオフセット性のバランスに優れ、高画質の画像を形成できるトナーを安定的に製造する方法が提供される。